

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-100032

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	M Q C			
8/22	M G V			
C 0 8 L 63/00	N J N			
C 0 9 D 151/06	P G X			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-237011

(22)出願日 平成6年(1994)9月30日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 中 村 英 夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 斉 藤 忠 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 頼 広 邦 彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プライマー組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 素材に塗布して得られる塗膜が良好な塗膜性能を有するとともに、適正な溶液粘度を有し、塗装作業時に糸曳きおよびタレが生じないため塗装作業性に優れるため、塗料成分、プライマー等として好適なプライマー組成物およびその製造方法の提供。

【構成】 (A) ポリオレフィンにグラフト共重合された、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種からなるグラフト共重合単位を0.1~10重量%含有し、該グラフト共重合単位の有するカルボキシル基の少なくとも一部がエポキシ化合物と結合され、かつ塩素含有量5~35重量%である塩素化変性ポリオレフィン樹脂と、(B) 有機溶媒とを含むプライマー組成物およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオレフィンにグラフト共重合された、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種からなるグラフト共重合単位を0.1～10重量%含有し、該グラフト共重合単位の有するカルボキシル基の少なくとも一部がエポキシ化合物と結合され、かつ塩素含有量5～35重量%である塩素化変性ポリオレフィン樹脂と、

(B) 有機溶媒とを含むプライマー組成物。

【請求項2】 前記(A) 塩素化変性ポリオレフィン樹脂5～50重量部と、前記(B) 有機溶媒95～50重量部とを含む請求項1に記載のプライマー組成物。

【請求項3】 前記ポリオレフィンが、プロピレン60～100モル%と、他の α -オレフィン40～0モル%とを含むものである請求項1または2に記載のプライマー組成物。

【請求項4】 ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種がグラフト共重合され、かつ塩素化してなる塩素化変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させる工程を含むプライマー組成物の製造方法。

【請求項5】 ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合した後、塩素化してなる塩素化変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させる工程を含む請求項4に記載のプライマー組成物の製造方法。

【請求項6】 ポリオレフィンを塩素化した後、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合してなる塩素化変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させる工程を含む請求項4に記載のプライマー組成物の製造方法。

【請求項7】 前記触媒が、錫系触媒である請求項4～6のいずれかに記載のプライマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプライマー組成物およびその製造方法に関し、特にポリプロピレン等の素材および塗料との密着性に優れ、糸曳きおよびタレがなく、作業性に優れ、塗料成分、プライマー成分等として好適なプライマー組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン等のポリオレフィンの成形品の表面に塗装を施して、その付加価値を高めることが行なわれている。しかし、一般にポリオレフィンは極性に乏しく、塗料の付着性が悪く、塗装が困難であり、また、得られる塗膜の密着性が悪い。そのため、従来は、予め成形品の表面をプライマーで処理して塗料の付着性および塗膜の密着性を改善することが行なわれてい

る。ところで、従来から塗料、プライマーの成分として、変性ポリオレフィンが有用であることが知られている。例えば、本発明者らは、無水マレイン酸をグラフト共重合させて変性されたプロピレン/エチレン共重合体をプライマーとして用いると、被塗装素材および塗料の双方に対して良好な密着性を示すプライマー被膜を形成できることを見出し、先に提案した(特公昭59-42693号公報、特公昭62-21027号公報)。また、同様に変性塩素化ポリプロピレンが提案されている(特公平03-62170号公報、特開平02-91167号公報、特開平03-52983号公報、特開平03-229772号公報等)。前記の変性物は、塗料成分またはプライマー成分として、良好な塗膜性能を有することがわかっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、塗料成分またはプライマーは、これらを実用にするためには、得られる塗膜が良好な塗膜性能を有するとともに、塗装作業性に優れることが要求される。この点で、従来のプライマーまたは前記の変性物は、塗装時に糸曳きが発生したり、塗装面にタレが発生し、良好な塗装作業性を発揮しないことがあった。例えば、分子量が高い変性物からなる塗料成分またはプライマーは、塗装時に糸曳きを生じることがあった。一方、分子量が低い変性物からなる塗料成分またはプライマーは、溶液粘度が低下し、塗装面にタレが生じる。また、分子量を低下させて固形分濃度を高くすると、溶液粘度が高くなりタレは防止できるが、糸曳きが発生する等の問題があった。

【0004】 そこで本発明の第1の目的は、素材に塗布して得られる塗膜が良好な塗膜性能を有するとともに、適正な溶液粘度を有し、塗装作業時に糸曳きおよびタレが生じないため塗装作業性に優れ、塗料成分、プライマー等として好適なプライマー組成物を提供することにある。

【0005】 また、本発明の第2の目的は、高圧スプレー、あるいは他の塗装方法等の塗装条件に対応して、前記の優れた特性を有するプライマー組成物を、密着性等の各種特性を低下させることなく、製造することができる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記の第1の目的を達成するために、(A) ポリオレフィンにグラフト共重合された、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種からなるグラフト共重合単位を0.1～10重量%含有し、該グラフト共重合単位の有するカルボキシル基の少なくとも一部がエポキシ化合物と結合され、かつ塩素含有量5～35重量%である塩素化変性ポリオレフィン樹脂と、(B) 有機溶媒とを含むプライマー組成物を提供するものである。

【0007】 また、本発明は前記第2の目的を達成する

ために、前記プライマー組成物の製造方法として、ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種がグラフト共重合され、かつ塩素化してなる塩素化変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させる工程を含むプライマー組成物の製造方法を提供するものである。

【0008】以下、本発明のプライマー組成物（以下、「本発明の組成物」という）およびその製造方法（以下、「本発明の方法」という）について詳細に説明する。

【0009】本発明の組成物は、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種からなるグラフト共重合単位を有し、該グラフト共重合単位の有するカルボキシル基の少なくとも一部がエポキシ化合物と結合され、かつ塩素化された塩素化変性ポリオレフィン樹脂（A）を含有するものである。この塩素化変性ポリオレフィン樹脂（A）の主成分であるポリオレフィンは、1種または2種以上の α -オレフィンの単独重合体または共重合体である。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン等が挙げられる。特に、ポリプロピレンからなる被塗装素材を塗装するための塗料またはプライマーとして、本発明の組成物を使用する場合には、プロピレン60~100モル%、およびプロピレン以外の他の α -オレフィン40~0モル%からなる共重合体が好ましい。プロピレン以外の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等が挙げられ、特に、エチレンおよび1-ブテンが好ましい。

【0010】また、塩素化変性ポリオレフィン樹脂

（A）が有するグラフト共重合単位を構成するグラフト単量体は、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種である。グラフト単量体である不飽和カルボン酸およびその無水物としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の不飽和ジカルボン酸およびその無水物等が挙げられる。これらのグラフト単量体は、1種単独に、あるいは2種類以上の組み合わせが同時にポリオレフィンにグラフト共重合されていてもよい。これらの不飽和カルボン酸およびその無水物の中では、酸無水物が好ましく、特に、無水マレイン酸、無水ナジック酸が好ましい。

【0011】塩素化変性ポリオレフィン（A）におけるグラフト単量体の含有量は、塗料の付着性および耐水性に優れる塗膜を形成することができるプライマー組成物を得ることができる点で、0.1~10重量%、好まし

くは0.2~7重量%、さらに好ましくは0.3~5重量%である。

【0012】また、塩素化変性ポリオレフィン（A）は、グラフト共重合単位が有するカルボキシル基の一部がエポキシ化合物と結合されているものである。このエポキシ化合物は、グラフト共重合単位が有するカルボキシル基の一部、通常、カルボキシル基に対して0.1~3倍当量の割合で結合されたものが好ましい。このエポキシ化合物としては、エポキシ当量で50~2500、好ましくは100~1000（エポキシ1当量当たりの重量）の範囲にあるものが使用される。また、分子量は、通常、150~5000、好ましくは200~3000のものである。このエポキシ化合物の具体例として、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレン、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール（エチレンオキシド）グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルアルコール（エチレンオキシド）グリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルフタルイミド、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモノペンチルグリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上の組み合わせが塩素化変性ポリオレフィン（A）中に含まれていてもよい。これらの中でも、特にビスフェノールAジグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが好ましい。

【0013】さらに、塩素化変性ポリオレフィン樹脂（A）は、有機溶媒（B）との相溶性が良好であるため不溶分が残存せず、被塗装材に塗布して、塗装外観に優れ、かつ高い凝集力を有する塗膜を形成するプライマー組成物が得られる点で、塩素含有量が、5~35重量%であるものであり15~30重量%であるものである。

【0014】また、本発明の組成物は、有機溶媒（B）

を含むものである。この有機溶媒（B）としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは、1種でも2種以上の混合系で用いてもよい。これらの中でも、芳香族系炭化水素が好ましく、特に、アルキル基置換芳香族炭化水素が好ましい。

【0015】本発明の組成物における塩素化変性ポリオレフィン樹脂（A）と有機溶媒の含有割合は、特に限定されないが、通常、塩素化変性ポリオレフィン樹脂

（A）5～50重量部に対して有機溶媒（B）95～50重量部の割合であり、好ましくは塩素化変性ポリオレフィン樹脂（A）7～45重量部に対して、有機溶媒（B）93～55重量部の割合である。

【0016】さらに本発明の組成物は、必要に応じて酸化防止剤、耐熱安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤、無機顔料、有機顔料等の着色剤、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤などの成分を含有していても良い。

【0017】用いられる顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、鉛丹、亜酸化銅、ベンガラ、湿式合成酸化鉄、鉄黒、カドミウムイエロー等のカドミウム系顔料、モリブデンレッド、銀朱、黄鉛、ジクロロメート、酸化クロム、紺青、カーボンブラック、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、普通軽質炭酸カルシウム、極微細炭酸カルシウム、アルミナホワイト、ホワイトカーボン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上混合で用いても良い。

【0018】本発明の組成物の製造は、（a）ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種がグラフト共重合され、かつ塩素化してなる塩素化変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させる工程を含む方法、または（b）ポリオレフィンにグラフト単量体をグラフト共重合させてなる変性ポリオレフィンを、有機溶媒および触媒の存在下に、エポキシ化合物と反応させた後、塩素化する工程を含む方法にしたがって行うことができる。これらの方法において、反応性の低いエポキシ化合物を使用したり、活性の低い触媒を使用する場合は、反応中に塩酸等の発生がなく、製造装置を傷めることがない点で、塩素化を最後に行う方法が好ましい。

【0019】また、前記（a）の方法において、塩素化変性ポリオレフィンの製造は、

（a）-1 ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共

重合した後、塩素化する工程

（a）-2 ポリオレフィンを塩素化した後、不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合する工程

のいずれの工程にしたがって行ってもよい。特に、塩素化を、グラフト共重合を行った後に行う（a）-1の工程にしたがって行うことが好ましい。

【0020】前記（a）〔（a）-1および（a）-2を含む〕または（b）の方法において、ポリオレフィンまたはポリオレフィンを塩素化してなる塩素化ポリオレフィンに不飽和カルボン酸およびその無水物から選ばれる少なくとも1種のグラフト単量体をグラフト共重合する方法は、特に制限されず、種々の公知の方法が挙げられる。例えば、ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンを、有機溶媒に溶解し、前記グラフト単量体およびラジカル重合開始剤を添加して加熱攪拌することによりグラフト共重合する方法：ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンを、加熱により溶融し、得られる溶融物に前記グラフト単量体およびラジカル重合開始剤を添加し攪拌することによりグラフト共重合する方法：あるいは各成分を押し出し機に供給してグラフト共重合する方法：ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンのパウダーに、前記グラフト単量体およびラジカル重合開始剤を有機溶剤に溶解した溶液を含浸させた後、パウダーが溶解しない温度まで加熱しグラフト共重合する方法等を挙げることができる。

【0021】グラフト共重合に用いられるラジカル重合開始剤は、ポリオレフィンと前記グラフト単量体とのグラフト共重合反応を促進するものであれば何れのもでもよく、特に限定されない。例えば、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物が挙げられ、特に有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。

【0022】有機ペルオキシドまたは有機ペルエステルの具体例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン-3,1,4-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシド）ヘキサン、tert-ブチルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテート等が挙げられる。また、アゾ化合物の具体例として、アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチルニトリル等が挙げられる。これらの中では、

ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0023】このグラフト共重合に際して、ラジカル重合開始剤/グラフト単量体の使用割合は、通常、モル比で、1/100~3/5、好ましくは1/20~1/2の範囲である。

【0024】本発明の(a)〔(a)-1, (a)-2〕または(b)の方法において、ポリオレフィン塩素化、またはポリオレフィンにグラフト単量体をグラフト共重合してなる変性ポリオレフィンを塩素化する工程は、ポリオレフィン、または前記のようにして得られた変性ポリオレフィンを、適当な溶媒に溶解させた状態で、あるいは分散させた状態で行なうことができる。

【0025】塩素化に用いられる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラドデカン等の脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素、水などが好適である。

【0026】塩素化反応は、ポリオレフィンまたは変性ポリオレフィンを溶解または分散させた溶媒中に、所定の塩素含有量に達するまで塩素ガスを導入して行なうことができる。この塩素化反応を実施するに際し、反応を効率的に進行させる目的で、紫外線や可視光線を照射したり、あるいはラジカル発生剤を使用することもできる。塩素化反応の温度は、通常、50~120℃であり、反応時間は約0.5~5時間の範囲が一般的である。

【0027】また、塩素化後の変性ポリオレフィンの極限粘度 $[\eta]$ は0.15~0.85dl/gであるのが好ましく、特に0.20~0.75dl/gであるのが好ましい。

【0028】さらに、本発明の(a)〔(a)-1, (a)-2〕または(b)の方法において、塩素化された変性ポリオレフィン、または変性ポリオレフィンにエポキシ化合物を反応させて、グラフト共重合単位が有するカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基と結合させる工程は、有機溶媒および触媒の存在下に行うことができる。

【0029】使用する触媒としては、ピリジン、イソキノリン、キノリン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン類およびその塩、塩化第一錫(水和)、塩化第二錫(水和)、酢酸錫、2-エチルヘキサン錫、オクチル酸錫、ジメチルジエチル錫等の錫系化合物等を挙げることができる。特に、溶液の変色を伴わずに反応を行うことができる点から、錫系触媒を使用することが好ましい。

【0030】触媒の使用割合は、通常、反応させるエポキシ化合物に対して、重量比で1/20~1/2の割合である。

【0031】用いられる有機溶媒は、通常、前記の溶媒中で行われることが好ましい。反応温度は50~150℃の範囲が好ましい。

【0032】このようにして得られた塩素化変性ポリオレフィン樹脂(A)と、各反応において用いられた有機溶媒(B)を含む反応混合物は、そのまま本発明の組成物として、あるいは必要に応じて有機溶媒(B)または塩素化変性ポリオレフィン樹脂(A)の濃度を調整して、本発明の組成物として使用することができる。有機溶媒(B)または塩素化変性ポリオレフィン樹脂(A)の濃度の調整は、有機溶媒(B)の追加、あるいは脱溶媒する方法、あるいは塩素化変性ポリオレフィン樹脂

(A)を追加あるいは除去する方法にしたがって行うことができる。また、反応で用いた溶媒を、適宜、他の有機溶媒(B)に置換してもよいことはもちろんである。

【0033】本発明の組成物は、オレフィン系重合体もしくは共重合体、またはその他の重合体からなる成形品の表面に塗布して、塗料の付着性を改善するために有効なものである。

【0034】本発明の組成物は、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のオレフィン系共重合体からなる成形品に好適に用いることができる。

【0035】さらに本発明の組成物は、上記したポリオレフィンやオレフィン系共重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用バンパー等の成形品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも用いることができる。また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、プライマー、接着剤等を塗布した表面に下塗り、その表面への塗料等の付着性を改善するとともに、鮮映性、低温衝撃性等に優れる塗膜を形成するためにも用い

ることができる。

【0036】特に、本発明の組成物は、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる成形品、ポリプロピレンと合成ゴムからなる自動車バンパー等の成形品、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を用いたSMC成形品、ポリウレタン樹脂のR-RIM成形品、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂成形品、ポリウレタン樹脂成形品、カチオン電着塗装鋼板等の下塗りして、これらの成形品の表面への塗料の付着性を改善するのに好適である。

【0037】また、本発明の組成物が塗布される成形品は、上記の各種重合体あるいは樹脂が、射出成形、圧縮成形、中空成形、押し出し成形、回転成形等の公知の成形法のいずれの方法によって成形されたものであっても良い。

【0038】本発明の組成物は、これが適用される成形品が、タルク、亜鉛華、ガラス繊維、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤、顔料等が配合されている場合にも、特に塗膜の付着性の良いプライマー塗膜を形成する。

【0039】また、成形品も、上記以外に種々の安定剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤等が配合されていても良い。好ましく用いられる安定剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス〔メチレン(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナート)〕メタン、メタオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)ブタン等のフェノール系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系安定剤、トリデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト等のリン系安定剤を挙げることができる。

【0040】好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、パラオクチルフェニルサリチレート等を挙げることができる。塩酸吸収剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0041】本発明の組成物を成形品の表面に適用する方法としては、噴霧塗布が好適であり、例えば、スプレーガンにて成形品の表面に吹き付けられる。成形品への塗布は常温で行えば良く、塗布した後、自然乾燥や加熱

強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥され、塗膜を形成することができる。

【0042】以上のように、成形品の表面に本発明の組成物を塗布し、乾燥させた後、該成形品の表面に、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって塗料を塗布することができる。塗料の塗布は、下塗りした後、上塗りする方法で行っても良い。用いられる塗料としては特に制限されないが、本発明のプライマー組成物は、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いる塗装の場合に、成形品に予め下塗りして塗料付着性の高いプライマー塗膜を形成することができるため、好ましい。塗料を塗布した後、ニクロム線、赤外線、高周波等によって加熱する通常の方法に従って塗膜を硬化させて、所望の塗膜を表面に有する成形品を得ることができる。塗膜を硬化させる方法は、成形品の材質、形状、使用する塗料の性状等によって適宜選択することができる。

【0043】また、本発明の組成物は、その特徴を生かして、上記の成形品のプライマーとしての用途以外にも、広範囲の用途に適用可能なものであり、例えば、接着剤や塗料添加剤等の用途にも適用可能であることはもちろんである。

【0044】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、塗膜の物性試験は、次のようにして行なった。

【0045】基盤目試験

JIS K 5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて基盤目を付けた試験片を作成し、セロテープ(ニチバン(株)品)を基盤目上に張り付けた後、セロテープを速やかに90°方向に引っ張って剥離させ、基盤目100個の内、剥離されなかった基盤目数にて評価した。

【0046】剥離強度

基材上に塗膜を調製し、カッター刃を用いて1cm幅に基材に刃が届くまで切れ目をいれ、塗膜の端部を剥離させた後、その剥離した塗膜の端部を50mm/分の速度で180°方向に引っ張って、剥離強度を求めた。

【0047】耐水性

試験片を40℃の水中に240時間浸漬した後、基盤目試験および剥離試験を行なった。

【0048】溶液粘度

JIS K 5400に準拠して、フォードカップNo. 4を使用し、25℃での落下秒数を測定した。

【0049】糸曳き性

塗装ガン(イワタワイダーW-88-13HG5)を使用し、霧化圧5kg/cm²、ノズル1回転開きのガン

吐出で、気温30℃の塗装ブース内に試料溶液をスプレーして、くもの巣状の糸曳きが発生するかどうかを観察し、糸曳きが1本でもあったら糸曳きありとする。

【0050】タレ性

垂直に立てたポリプロピレン製角板に、乾燥膜厚が5 μ mになるように試料溶液をスプレーし、試料溶液が乾燥するまでにタレるか否かを目視で観察し、1点でもタレがあれば、タレありとする。

【0051】（実施例1）

＜ポリプロピレンの無水マレイン酸グラフト共重合＞エチレン4.3モル%を含む $[\eta]$:0.8dl/gのポリプロピレン3kg、無水マレイン酸30gおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 3gを、ヘンシエル・ミキサーで予め混合した後、2軸押出機(池貝鉄工所製、PCM-45)に供給して、樹脂温度230℃、回転数260rpmで熔融混練して反応させ、得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンをペレットに造粒した。得られた無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレンの無水マレイン酸のグラフト量を測定したところ、0.6重量%であった。

【0052】＜無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレンの塩素化＞上記に得られた無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレンをクロロベンゼン溶媒に110℃で完全に溶解させた後、温度を保持し光を完全に遮断した状態で、塩素ガスを導入して塩素化を行った。反応時間は約2時間であった。得られた反応混合物に大過剰のメタノールを加えて反応生成物を析出させ、これを濾別し、メタノールで繰り返し洗浄した後、減圧乾燥し、塩素化変性ポリプロピレンを得た。この塩素化変性ポリプロピレンの塩素含量は22重量%、 $[\eta]$ は0.44dl/gであった。

【0053】この塩素化変性ポリプロピレンをトルエンに溶解して、濃度23重量%のトルエン溶液を調製した。フォードカップNo.4によって、この溶液の溶液粘度を測定したところ、30秒であった。

【0054】＜エポキシ化合物との反応＞上記トルエン溶液400g、ビスフェノールAジグリシジルエーテル4.76gおよび2-エチルヘキサン酸錫0.4gを、80℃で8時間加熱混合して、プライマー組成物を得た。得られたプライマー組成物中の塩素化変性ポリプロピレンの無水マレイン酸グラフト共重合単位の含有量は0.5重量%、塩素含有量は22重量%であった。また、このプライマー組成物の溶液粘度は、固形分濃度23%で53秒であった。また、色相はガードナーNoで2であった。

【0055】また、得られたプライマー組成物100gに、キシレン180gおよびメチルエチルケトン20gを加え、スプレー液を調製した。得られたスプレー液を、イソプロピルアルコールで表面を拭いたポリプロピレン(三井石油化学工業(株)製、X84S)製の角板

に噴霧塗布した後、上塗り塗料(白)(大日本塗料社品、プラニット#800)を乾燥膜厚40 μ mになるように塗布して塗膜を形成した。室温で10分間放置した後、100℃のエアオープンに入れ30分間焼付け処理を行った。このときの塗装作業性(糸曳き、タレ性)、ならびに塗膜の初期および耐水試験後の基盤目試験、および剥離強度を評価または測定し、その結果を表1に示す。

【0056】（実施例2）実施例1で得られた塩素化変性ポリプロピレン400g、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル5.20gおよび2-エチルヘキサン錫0.4gを、80℃で8時間加熱混合してプライマー組成物を製造した。得られたプライマー組成物中の塩素化変性ポリプロピレンの無水マレイン酸グラフト共重合単位の含有量は2.3重量%、塩素含有量は22重量%であった。また、このプライマー組成物の溶液粘度は固形分濃度23%で40秒、ガードナーNoは2であった。

【0057】また、得られたプライマー組成物の塗装試験を、実施例1と同様にして行い、塗装作業性(糸曳き、タレ性)、塗膜の初期および耐水試験後の基盤目試験、および剥離強度の測定結果を表1に示す。

【0058】（実施例3）無水マレイン酸および5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3の使用量をそれぞれ120gおよび12gにする以外は、実施例1と同様にして変性ポリプロピレンを得た。得られた変性ポリプロピレンのグラフト量は2.9重量%であった。得られた変性ポリプロピレンを実施例1と同様にして塩素化したところ、得られた塩素化変性ポリプロピレンの $[\eta]$ は0.32dl/gであった。

【0059】上記の塩素化変性ポリプロピレンをトルエンに溶解して濃度23重量%のトルエン溶液を調製したところ、得られたトルエン溶液の溶液粘度は15秒であった。

【0060】次に、上記トルエン溶液を、実施例1と同様の方法でエポキシ化合物と反応させてプライマー組成物を得た。得られたプライマー組成物の溶液粘度は35秒であった。また、色相はガードナーNoで2であった。

【0061】また、得られたプライマー組成物の塗装試験を、実施例1と同様にして行い、塗装作業性(糸曳き、タレ性)、塗膜の初期および耐水試験後の基盤目試験、および剥離強度の測定結果を表1に示す。

【0062】（実施例4）t-ブチルフェニルグリシジルエーテルを、塩素化変性ポリプロピレンと反応させる際に使用する触媒を、2-エチルヘキサン錫からアミン系触媒(サンアプロ社製、U-CAT-SA-102)に変更する以外は、実施例2と同様にしてプライマー組成物を得た。得られたプライマー組成物溶液の溶液粘度は23秒であった。また、色相はガードナーNoで5であった。

【0063】また、得られたプライマー組成物の塗装試験を、実施例1と同様にして行い、塗装作業性（糸曳き、タレ性）、塗膜の初期および耐水試験後の基盤目試験、および剥離強度の測定結果を表1に示す。

【0064】（比較例1）実施例1において使用したポリプロピレンの代わりに、エチレン含量3.6モル%、 $[\eta]$ 1.5 dl/gのプロピレン・エチレン共重合体を使用する以外は、実施例1と同様にして、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン・エチレン共重合体を得た。得られた無水マレイン酸グラフト変性プロピレン・エチレン共重合体のグラフト量は0.55重量%であった。この無水マレイン酸グラフト変性プロピレン・エチ

レン共重合体を実施例1と同様の方法で塩素化した。得られた塩素化変性プロピレン・エチレン共重合体の無水マレイン酸グラフト共重合単位の含有量は0.4重量%、塩素含有量は22重量%、および $[\eta]$ は1.1 dl/gであり、溶液粘度は120秒であった。

【0065】得られたトルエン溶液を用いて、実施例1と同様の方法で塗装試験を行った。結果を表1に示す。

【0066】（比較例2）実施例1で得られた塩素化変性ポリプロピレンをエポキシ化合物と反応させずに、そのまま試料とし、実施例1と同様の塗装試験を行った。結果を表1に示す。

【0067】

表1

		溶液性状		作業性		初期密着性		耐水後密着性	
		色相	溶液粘度 (秒)	糸曳き	タレ	基盤目	剥離	基盤目	剥離
実 施 例	1	2	53	無し	無し	100	1580	100	1650
	2	2	40	無し	無し	100	1500	100	1610
	3	2	35	無し	無し	100	1460	100	1580
	4	5	23	無し	無し	100	1480	100	1650
比 較 例	1	2	120	大	無し	100	1520	100	1560
	2	2	30	無し	有り	100	1550	100	1600

【0068】

【発明の効果】本発明のプライマー組成物は、素材に塗布して得られる塗膜が良好な塗膜性能を有するとともに、適正な溶液粘度を有し、塗装作業時に糸曳きおよびタレが生じないため塗装作業性に優れるものである。そのため、本発明のプライマー組成物は、塗料成分または

プライマーとして好適である。

【0069】また、本発明の方法によれば、高圧スプレー、あるいは他の塗装方法等の塗装条件に対応して、前記の優れた特性を有するプライマー組成物を、密着性等の各種特性を低下させることなく、製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 時 田 卓

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内